Description of GB1487344

42

BEST AVAILABLE COPY

(54)PHOTO VARIABLE CAPACITOR

(71) We, MATSUSHITA ELECTRIC

INDUSTRIAL CO. LTD., a corporation organized under the laws of Japan, of 1006, Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka, Japan, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the followingstatement:

The present invention relates to a photovariable capacitor containing a dielectric material comprising a change-transfer complex consisting of a homopolymer of N-vinylcarbazole or a copolymer thereof with another copolymerizable monomer serving as electron donor, said dielectric material having a high dielectric constant which is variable in response- to the light irradiation or the application of D.C. voltage.

Heretofore, charge-transfer complexes have been investigated as an organic semiconductor.

While the usual organic materials are insulative materials, the charge-transfer complexes exhibit a high electrical conductivity and some of them produce a high photo-current upon irradiation of light. By utilizing these properties, various applications have already been proposed and some of them have been put into practice.

On the other hand, little investigation has been made on the dielectric property of the charge-transfer complexes and no example has been known in which the charge-transfer complex was positively used as a dielectric material in a photo-variable capacitor.

It is an object of the present invention to provide a photo-variable capacitor containing a functional dielectric material having a high dielectric constant which is variable in response to the light irradiation or the application of D.C. voltage.

In the accompanying drawings:

Fig. 1 shows a relation between dielectric constant and complex formation ratio for each electron acceptor.

Fig. 2 shows a relation between frequency and dielectric constant for each dielectric material, and

Fig. 3 shows a relation between frequency and dielectric loss (tanâ) for each dielectric material.

The inventors of the present invention have now found that a charge-transfer complex consisting of a homopolymer of N-vinylcarbazole or a copolymer of N-vinylcarbazole with anothercopolymerizable monomer, such as

< 11

N-vinylcarbazole-styrene copolymer, N-vinylcarbazole-vinyl acetate copolymer, N-vinylcarbazole-methyl methacrylate copolymer or

N-vinylcarbazole-fumaronitrile copolymer, and a quinone electron acceptor such as p-benzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, p-iodanil, 2,3 - dichloro - 5,6 - dicyano - p - benzoquinone, a-naphthoquinone, fi-naphthoquinone, anthraquinone or 9,10-phenanthraquinone, has a high dielectric constant, and further the dielectric constant is reversibly changed by the irradiation of light or the application of D.C. voltage.For example, 3 mol % chargetransfer complex, i.e. a complex containing 3 moles of the electron acceptor per 100 moles of electron donor, consisting ofpoly[N-vinyl-carbazole] and P-naphthoquinone has a dielectric constant of 5.1 at20 C. and 1 KHz, which is higher than the dielectric constant ofpoly [N-vinylcarbazole] of 2.8 and the dielectric constant ofss-naphthoquinone of 3.1.

Thus, the charge-transfer complex consisting of N-vinylcarbazole polymer or an N-vinylcarbazole copolymer and a quinone electron acceptor has a higher dielectric constant than the respective donors.

Prior art charge-transfer complexes usually consist of a combination of low molecular weight compounds and hence it is difficult to form them into film. However, chargetransfer complexes using N-vinylcarbazole homopolymer or an N-vinylcarbazole copolymer as an electron donor is easy to form into the film and a capacitor can be pro duced by providing electrodes on both sides thereof. Particularly, N-vinylcarbazole copolymers have higher flexibility than N-vinylcarbazole homopolymer and hence it further facilitates the film formation.

By making use of the phenomenon that the dielectric constant of the charge-transfer complex increases upon irradiation of light, a photo-variable capacitor is provided. For example, a charge-transfer complex consisting of poly[N-vinylcarbazole] (100 moles of polymer units), and 9,10-phenanthraquinone (5 moles), showed a dielectric constant of 4.2 in the dark but it showed a dielectric constant of 4.8 when irradiated with light.

The light source was a 100 W tungsten lamp and placed at distance of 50em.

When the capacitance of the capacitor utilizing the charge-transfer complex as a dielectric material is measured by applying

D.C. voltage across the capacitor, a decrease in capacitance is observed as compared with the capacitance measured when no voltage is applied thereacross. This effect can be observed in a series of complexes consisting of Nvinylcarbazole homopolymer or copolymers thereof and quinone organic compounds. With this effect, a variable capacitor whose capacitance varies with the D.C. voltage applied is provided.

Example 1.

~(1

ss-Naphthoquinone was dissolved in a solution of poly[N-vinylcarbazole] in monochlorobenzene to form a complex. A similar process was repeated for the other electron acceptors.

By changing the amount of the electron acceptor dissolved, a desired complex formation ratio was obtained. The solution was then cast on an aluminum plate to form a film.

Aluminum was then evaporated thereon to form an upper electrode. The dielectric constant of poly[N-vinylcarbazole] itself was 2.8, that of p-chloranil was 2.6, that of p-bromanil was 2.5, that of p-naphthoquinone was 3.1, and that of 9,10-phenanthraquinone was 3.2.

The dielectric constants of the charge-transfer complexes consisting of various electron acceptors and poly[N - vinylcarbazole] having different complex formation ratios are shown in Fig. 1. They were measured at 20 C. and 1 KIll:. As the complex formation ratio increased, the dielectric constant increased. A similar characteristic was observed with the other electron acceptors.

Example 2.

Poly[N-vinylcarbazole] having a molecular weight of about 20,000 prepared by radical polymerization and 1:1 copolymer of Nvinylcarbazole and styrene were purified by reprecipitation method using a benzenemethanol mixture and the resulting products were dissolved in monochlorobenzene. Complex formation and film formation were carried out in the same manner as in Example 1.

The complex formation ratio of the N-vinylcarbazole-styrene copolymer is a molar ratio (%) of the electron acceptor to N-vinylcarbazole monomer.

Figs. 2 and 3 show the frequency characteristics of the dielectric constants and the dielectric losses, respectively, for N-vinylcarbazole polymer, 1:1 copolymer of N-

vinylcarbazole and styrene andss-naphthoquinone complexes thereof having a complex formation ratio of 5%. The effect of increasing the dielectric constant by complex formation was also true for the copolymer. The copolymer had a lower dielectric loss than the homopolymer. This was true for the other electron acceptors.

Example 3.

4

The electrostatic capacitance C of the capacitors with the dielectrics of the chargetransfer complexes consisting ofpoly[N-vinyl- carbazolej andfz-naphthoquinone, p-naphtho- quinone, anthraquinone, 9,10 - phenanthraquinone, 2,3 - dichloro - 5,6 - diamino - pbenzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, pbenzoquinone having a complex formation ratio of 5 mol%, the electrostatic capacitanceCoc when a D.C. voltage was applied, and the electrostatic capacitanceCD"OtI) when light was irradiated, showed the following relation::C > CDe andC < Cp,,t0. The capacitances are shown in the Table.

Electron acceptor	C(pF)	C'DC(pF)	C _{photo} (pF)
a-Naphthoquinone	1820	1588	2360
β -Naphthoquinone	2056	1737	2432
9, 10-Phenanthraquinone	1628	1411	1871
Anthraquinone	1671	1343	1897
p-Chloranil	2 297	1984	2486
p-Bromanil	1992	1803	218 1
p-Benzoquinone	2143	1816	2436

WHAT WE CLAIM IS:

1. A photo-variable capacitor containing a dielectric material having a high dielectric constant which is variable in response to the irradiation of light or the application of D.C.

voltage comprising a charge-transfer complex consisting of a homopolymer of N-vinylcarbazole or a copolymer thereof with anothercopolymerizable monomer serving as an electron donor and a quinone electron acceptor.

- 2. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein a homopolymer of N-vinylcarbazole is used as an electron donor.
- 3. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein a copolymer of N-vinylcarbazole is used as an electron donor.
- 4. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein said copolymer is selected from N-vinylcarbazole-styrene copolymer, Nvinylcarbazole winylacetate copolymer, Nvinylcarbazole methyl methacrylate copolymer, and N-vinylcarbazole-fumaronitrile copolymer.
- 5. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein said quinone electron acceptor is selected from p-benzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, p-iodanil, 2,3 dichloro5,6 dicyano p benzoquinone,eE-naphtho-quinone,-naphthoquinone, anthraquinone and 9, 10-phenanthraquinone.
- A photo-variable capacitor according to
 Claim 1 wherein said copolymer is selected from N vinylcarbazole styrene copolymer,
- N vinylcarbazole vinyl acetate copolymer,

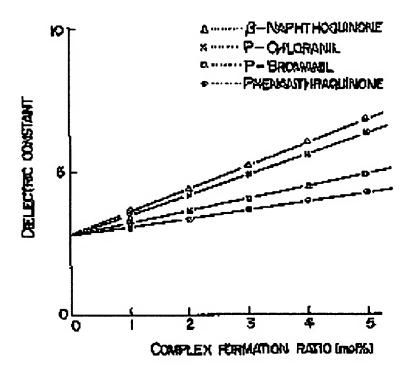
40

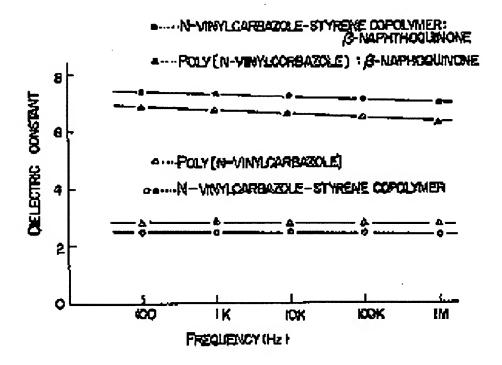
- N vinylcarbazole methyl methacrylate copolymer, and N-vinylcarbazole-fumaronitrile copolymer, and said quinone electron acceptor is selected from p-benzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, p-iodanil, 2,3 dichloro 5,6dicyano p benzoquinone, a-naphthoquinone, p- naphthoquinone, anthraquinone and 9,10plhenantibraquinone.
- 7. A photo-variable capacitor as claimed in claim 1, substantially as hereinbefore described in the Example 3.

Claims of GB1487344

WHAT WE CLAIM IS:

- 1. A photo-variable capacitor containing a dielectric material having a high dielectric constant which is variable in response to the irradiation of light or the application of D.C. voltage comprising a charge-transfer complex consisting of a homopolymer of N-vinylcarbazole or a copolymer thereof with anothercopolymerizable monomer serving as an electron donor and a quinone electron acceptor.
- 2. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein a homopolymer of N-vinylcarbazole is used as an electron donor.
- 3. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein a copolymer of N-vinylcarbazole is used as an electron donor.
- 4. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein said copolymer is selected from N-vinylcarbazole-styrene copolymer, Nvinylcarbazole vinylacetate copolymer, Nvinylcarbazole methyl methacrylate copolymer, and N-vinylcarbazole-fumaronitrile copolymer.
- 5. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein said quinone electron acceptor is selected from p-benzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, p-iodanil, 2,3 dichloro5,6 dicyano p benzoquinone,eE-naphtho- quinone,-naphthoquinone, anthraquinone and9, 10-phenanthraquinone.
- 6. A photo-variable capacitor according to Claim 1 wherein said copolymer is selected from N vinylcarbazole styrene copolymer,
- N vinylcarbazole vinyl acetate copolymer,
- N vinylcarbazole methyl methacrylate copolymer, and N-vinylcarbazole-fumaronitrile copolymer, and said quinone electron acceptor is selected from p-benzoquinone, p-chloranil, p-bromanil, p-iodanil, 2,3 dichloro 5,6dicyano p benzoquinone, a-naphthoquinone, p- naphthoquinone, anthraquinone and 9,10plhenantibraquinone.
- 7. A photo-variable capacitor as claimed in claim 1, substantially as hereinbefore described in the Example 3.



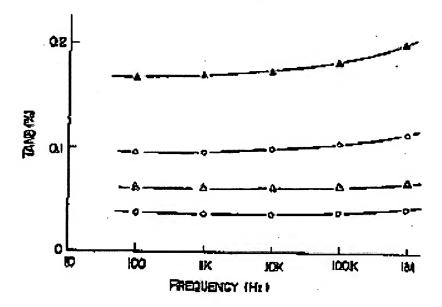


O"....N-VINTLOARBUZDLE-STYRENE COPOLYMER:

A.....POLY (N-VINYLCARBUZDLE): A-NAPHTHOCHMONE

O.....N-VINYLCARBUZDLE-STYRENE COPOLYMER

A.....FOLY (N-VINYLCARBAZDLE)





(1)昭和 49年 6月19

特許庁長官殿 1 発明の名称

キノウンウデンタイ田館報報は

明

大阪府門真市大学門真1006番地 **(**‡ 松下電器産業株式会社内

3 特許出願人

大阪府門真市大字門真1006番地 Æ Ħī 4 珠

(582) 松下電器產業株式会社 松

· 化 农 者 4 代 理 人 住 丽

〒 571

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

氏.. 名

(5971) 弁理士 中尾 敏 男 (ほか 1名)

(連絡先 電話(車取453-3111 特許分室)

5 添付蛮類の目録

(1) 明 細

(2) 図 而、

(3) 委 任 状 願書副本 (4)



. 通 通

通

49-0705781

极能舒置体

2、特許請求の顧用

カルパゾール、ビリジン袋の電子供与体を持つ 前配母子供与体と配荷移動 型錐体を形成するキノン系電子受容体とからなる 高分子材料を用いることを特徴とした機能財産体。 3、発明の詳細を説明

本発明は、蹉跎体等としての機能をもつ機能器 世体に関する。

従来から城荷移動型錐体は有機単導体として研 究され、一般の有機物質が絶殺体であるのに比し で、『南谷伽型鉛体は高い『気伝導性を示す』ま た光照射により大きい光面流が観測される。かられ らの性質を利用して、すでに種々の応用が考えら れてかり、一部では実用に供されている。

ところが、これら電荷移動型結体は低分子の電 子供与体と低分子の似子受容体とからなるものが

• 19 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-161543

43公開日 昭 50. (1975) 12 27

21)特願昭 49-70578

②出願日 昭49 (1974)

審査請求

(全6頁)

庁内整理番号

6377 .57

7443 48 6466 57 6466 57

50日本分類

62 A1

25(1)(32 59 E101.32 59 E32

51) Int. C12.

COSL 39/04

C08K 5/08/1

HOIB

H019 4/18 4019 9/00

子の電荷移動型機体でも電子供与体として

3 同様に裂態性に欠ける。ポリし

〕を電子供与体として

の辺頬も多く報告されており TCNE

ヨウ素等があるが、とれらの世子受容 # U (N

の目荷彩動型錯体も、 国现引级伝媒,光学划伝媒

田的性質についての研究はほとんどかいのが現状

2. 0. 32

「名はちゃっからりゃんないなりに2 ビリスとコヤエびられら複分子の共享合語言

酢酸ビニール。メタクリル酸メ

ニトリルとの共宜合体とサノン 系电子受容体とからなる高分子を衒移調型錯体に、

心何移動退避体を形成させることにより、味可必

が均大することを認め、さらに先照射,電場の印加によりその誘攻率を効果的に変化させることを見い出した。

特にポリ[N-ビニールカルペソール]ーキノン
系有級物との錯体に比して、N-ビニールカルペソールとスチレン、酢酸ビニール、メタクリル酸
メテルかよびフマロニトリルとの共宜合体とキノン系有機物との錯体は、錯体化率を増大させることが可能であり、しかも可視性が増し、さらに設
質体扱が小さいことが特徴となっている。

N-ビニールカルパゾールースチレン共重合体、N-ビニールカルパゾールー酢酸ビニール共重合体、N-ビニールーメタクリル酸メチル共取合体およびN-ビニールカルパゾールーフマニトリル交互共近合体と、αーナフトキノン、β-ナフトキノン、アントラキノン、Θ-10フェナントラキノン、2、3-ジクロロー6、6ジンアノーP-ベンゾキノン、P-ベンゾキノン、P-ベングキフロロールよびアーアイオダニールとの口荷は軸型鉛体を辞像体として用いた

閉び率 やよび誘 電資率の調定は20℃の6× 10⁻⁵ torx 中の真空中で行う。

する。他の共産合物についても同様である。

ボ 1 図にポリ [N - ヒニールカルパソール] 。 N - ヒニールカルパソール - ステレン共业合物 D

キャパシターにないては、同一の電極系やよび形 状で、錯体化しない共竄合体のみを誘電体として 用いたキャペンターよりも、砂田容祉が大きく、 しかもN-ピニールカルパゾール共催合体盤体は 同一の母子受容体で錯体化したN-ビニールカル パゾールのホモポリマーの鎧体よりも誘催体技が 小さくなる。以前本発明が見い出した日荷移動型制 錯体を時間体として用いたキャパシターは直流な 圧印加により谷貸が小さくなり。 さらに100W のタングステンランプから可視光線を風射するこ とにより、容量が増大するという効果は、電子受 容性筋分子にN-ピニールカルパソールまたはピ ニールピリジンホモポリマーを用いた場合と同様 にそれらの共正合体を用いても必められる。 とのように高分子収荷移動型競体を誘退体として 用いてそれに容当可変という優能性を持たせた母 例は皆無であり、利用上価値あるものである。

以下本発明の契施例について記明する。 実施例1

ラジカル重合で役た分子近約2万のポリ[N-

6 4:- 9

よびそれぞれのβ-ナフトキノンで 5 モル 多錯体 化したものの勝電率の周波数特性を示す。

第2図にその時間視路を示す。これらの図から明らかなようにポリ[N-ヒニールカルパゾール] かよびN-ヒニールカルパゾールーステレン共立合 体をA-ナフトキノンで鉛体化することにより防

世界は消失し、しかも少なくとも100Hz~fMHzの間では平退である。また共産合化により選ば放送は小さくかっている。これらの特性は、確々の射子受容体に対しても、また短々の共産合体に対しても得られるものである。

要1 化キノン系の私々の出子受容体とポリ [N - ビニールカルパソールの返々の共立合体との関係移動型磁体の20℃、1 KH2 での誘電率かよび耐速供率を示す。 健体化率はいずれる5モル系である。

2N-ヒニールカルパソールの種々のキノン来アクセプターによる放大群体化率はせいぜい10% 財優であるが、N-ヒニールカルパソールの種々の失く会体では11.ヒニールカルパソールに対し マベージ て30~60多程の抹大館体化率とすることが可 館である。鎖体化率は電荷移動吸収者の吸光度か ら次めた。最大館体化率も設った示す。 ビニールビリジン共産合体についても同様である。 (以下余句)

特開 四50—1615(3.63) 即無拉哈思 60.0 6.13 0.08 90.0 0.0 90.0 0.11 4.6 6.9 Pープロマニール ------トナントゥチノ ı / 中のインナリ イナントゥキノ - 7 4 9 5 -ーナフトニノ ーナフトキノ ントウサノ 7 0 п () 0 ب. Ø, Ø Д Q, - ステンンだっ 状質合体 Nーピニーダガガパゾール Nーピニーをおかんゾータ Nーピュートカルパン トゲードカクログ歌メ 一部数ピニール共気合体 マーガーナン -フャロニトリル ナラ共属合体 交互共宜合体

0 ~ ...

9 ~-9

10***

ı	1		1
0.02	0.08	0.07	0.04
2.8	3.1	3.4	3.3
Nーピートなかパソートースサレン共転合体のみ	Nーピニールカルパゾールーメタクリル設メテル共国合体のチ	Nーピニールカルパゾール -フャロコトリル共政合体のみ	Nーパートケケインーで「印成プロート共真合称のや

灾 应 仞 2

ポリNーところとの利用となった。 がリンカルスタールのなどである。 がリンカルスタールのははないでは、 がリンカルのはませんのいっと、 カルスタールのはませんのいっと、 カルスタールのはは他のいっと、 カルスタールのは他のいっと、 でした。のは、 ののないでは、 ののないで、 ののないでは、 ののないでは、 ののないでは、 ののないでは、 ののないで 安 2

試	# .	曲 げっ	角 庭(度)
N - ビニールカル - スチレン1 : 1		36-	- 43
N - ビニールカル - 酢酸ビニール1		93~	-105
N - ピニールカル - メタクリル(良メテ		98-	-117
N-ピニールカル - フマロニトリルジ		17~	- 23

この扱から明らかかようにN-ビニールカルバソールホモポリマーよりも共重合体の方が曲げ角を大きくすることができるため、共産会物の方が可視性に富んでいることがわかる。

以上のようにポリピニールカルパゾール、ポリムービニールビリジン、ポリ2ービニールビリジンのホモポリマーのキノン系アクセブターによる高分子申荷移動組館体に比して、これらの高分子のステレン、解決ビニール、メタクリル酸メテルなよびフマロニトリルとの共東合物のキノン系アクセブターによる高分子申荷移物型館体は可挠性によみ、キャパンターとした場合、誘電視率が小

第 1 図

第 2 図

特別 2150—161513(4) さく、さらに及大錯体化率を大良くすることがで きるのが特技である。

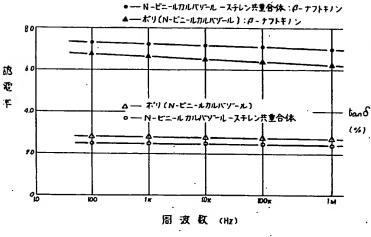
以上のように本発明の設能酵母体は、キャパンター等に利用してその価値は高いものである。

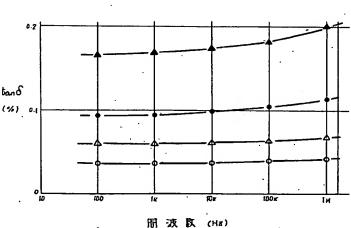
4、 図面の産単を説明

ボ 1 図、 群 2 図 口 各 認 的 低体 の 的 低 本 と 的 识 识 部 (tand)の 特 性 図、 第 3 図 (1) , () 口 本 悲 明 に 上 ム 没 肥 詩 む 体 と し て の 成 科 の 平 面 図 , 正 面 図 。 第 4 図 口 本 希 明 の 吸 能 諺 む 体 の 作 成 方 去 を 示 す 図 で あ る。

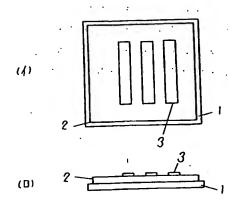
代準人の氏名 弁摩士 中 屠 敏 男 ほか1名

● ○)は第1回と同様 ● ○)は第1回と同様 ナフトキノン

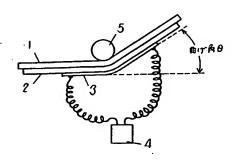




第 3 図



第 4 図



手続補正書

晒和 50 年 6 Л 5 в

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 49 年 特 許 願 第 70578 ;

2 発明の名称

铁能财证件

3 初正をする者

事件との関係
 特許 山 願 人
 は 所 大阪府門真市大字門真1006番地名
 名 称 (582) 松下電器産業株式会社
 代 及 名 松 下 ・正 治

4代理人 〒571

住 所 大阪府門為市大字門為1006番地 松下電器遊業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 野 (程か1名)

(迎格先 電話(WA)453-3111 传許分室)

6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の概明細書の発明の詳細な説明の観



6 前記以外の代理人

住 所 大阪府門真市大字門與1006番地 松下電器産業株式会社内

氏 名 (6152) 弁理士 聚 野 重 孝

8、補正の内容

- (1) 明和春の特許請求の範囲の額を別紙のように
- (2) 明和都科2頁第15~16行の「ポリ(4-ビニールビリジン)、ポリ(2-ビニールビリ ジン〕」を削除します。
- (3) 阿朝2頁毎16行の「これら取分子」を「こ の配分子」と訂正します。
- (4) 阿郎 6 頁年 1 7 行の「2 N ー ビニールカルバソール」を「N ー ビニールカルバソール」と訂正します。
- (5) 同年7百年2~3行の「鎧体化事は……から 求めた。」を削除します。
- (6) 同部了頂部4行の「ビニールビリジン……同様である。」を削除します。
- (7) 同年10頁年2行の「ポリNービニールカルパンパンールは」を「ポリ(Nービニールカルパンール)は」と訂正します。
- (日) 同年11頁の安2の最下初に

.「 ポリ (N-ビュールカルパゾール) 5~ 10:」

を抑入します。

- (e) 阿訂11買換13行の「ポリビニールカルパソール」を「ポリ【パービニールカルパソール】」と訂正します。
- (10) 同年11頁は13~15行の「ポリ4-ヒニールピリジン」が別にます。

2、特許助求の範囲

カルパソールの似子供与体を持つビニール共立 合物と、前記似子供与体と似何移動型部体を形成 するキノン系は子皇容体とからなる為分子材料を 用いることを特徴とした機能的似体。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

į

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потигр.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.